



AUSLEGESCHRIFT 1 149 843

S 61101 IVd/23b

ANMELDETAG: 22. DEZEMBER 1958

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UNDAUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 6. JUNI 1963

1

Ein wichtiges Bedürfnis in vielen Phasen der Öl-industrie hat darin bestanden, verbesserte Mittel zu finden, um das Rosten von Eisenmetallflächen zu verhindern. Dieses Problem bietet sich in mannigfaltiger Weise dar. Es ist z. B. bei Dampfturbinenschmierung, insbesondere während des anfänglichen Betriebes von neuen Anlagen, ein besonders ernsthaftes Problem. Ein Rosten ist am ausgesprochensten an Stellen, wo der Zwischenraum zwischen Lagerflächen sehr gering ist, wie bei dem Reglermechanismus. Dies wird gewöhnlich durch Wasser verursacht, welches in die Ölzufuhr, z. B. durch Kondensieren, eintritt und in dem Öl durch das ganze Umlaufsystem mitgenommen wird, so daß es in Berührung mit den Eisenmetallflächen kommt, wodurch die Lebensdauer der Turbine ver-ringert wird.

Es sind viele Materialien als Zusatzmittel vorgeschlagen worden, um Schmierölen Antirost-eigenschaften zu erteilen. Besonders in dem Fall des Rostschutzes in Gegenwart von Seewasser, wie bei der Schmierung von Schiffsturbinen, haben die meisten benutzten Verbindungen aus Materialien bestanden, die zwei oder mehr Carbonsäuregruppen ($-\text{COOH}$) enthalten. Monocarbonsäuren sind im allgemeinen für Schiffszwecke nicht wirksam gewesen.

Auf dem Gebiet der Brennstofföle, wo Rosten ein fundamentales Problem ist, bestehen andere Erfordernisse, die auch berücksichtigt werden müssen. Es ist bekannt, daß Brennstofföle dazu neigen, während längerer Lagerzeiten Schlamm oder Sediment zu bilden. Dieses Sediment hat natürlich eine nachteilige Wirkung auf das Arbeiten des Brenners, weil es die Neigung besitzt, Siebe und Düsen zu verstopfen. Außer dem während der Lagerung gebildeten Sediment enthalten die meisten Brennstofföle andere Verunreinigungen, wie Rost, Schmutz und eingeschlossenes Wasser. Das Sediment und die Verunreinigungen suchen sich auf Teilen der Anlage, wie Düsen, Sieben, Filtern usw., abzusetzen, wodurch sie diese verstopfen und ein Versagen der Anlage bewirken.

Ein weiterer Faktor, der im Zusammenhang mit der Lagerung und der Handhabung von Brennstoffölen besteht, ist das »Atmen« der Lagergefäße. Dieses ergibt eine Ansammlung von beträchtlichen Mengen von Wasser in den Lagerbehältern, welches Veranlassung zu dem Problem des Rostens in den Behältern gibt. Wenn das Öl zum Versand entfernt wird, kann genügend Wasser mitgeführt werden, um ein Rosten von Eisenmetallflächen in Rohrleitungen, Tankern od. dgl. zu bewirken.

Im allgemeinen ist es üblich gewesen, die vorgenannten Schwierigkeiten auf dem Brennstoffölgebiet

Zusatzmittel für Brennstoff- und Schmieröle

Anmelder:

Socony Mobil Oil Company, Inc.,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Dr. E. Wiegand,
München 15, Nußbaumstr. 10,
und Dipl.-Ing. W. Niemann, Hamburg 1,
Patentanwälte

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 7. Januar 1958

(Nr. 707 456 und Nr. 707 472)

Harry John Andress jun., Pitman, N. J.,
und Paul Yoke Chan Gee,
Woodbury, N. J. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

mit einem getrennten Zusatzstoff für jeden Zweck zu überwinden, d. h. mit einem Sedimentinhibitor, einem Mittel gegen Siebverstopfung und einem Antirostmittel. Die Benutzung von mehreren Zusatzstoffen gibt jedoch Veranlassung zu Problemen hinsichtlich der Zusatzstoffverträglichkeit, so daß die Wahl von Zusatzstoffkombinationen beschränkt ist. Außerdem erhöht natürlich die Benutzung einer Mehrzahl von Zusatzstoffen in unzulässiger Weise die Kosten des Brennstoffes. Es ist vorgeschlagen worden, zwei Schwierigkeiten, z. B. die Sedimentbildung und die Siebverstopfung, mit einem einzigen Zusatzstoff zu überwinden. Soweit bekannt, ist jedoch bisher noch kein Einzel-Zusatzstoff gefunden worden, der wirksam gegen Sedimentbildung, Sieb- und Düsenverstopfung und Rosten von Eisenmetallflächen ist.

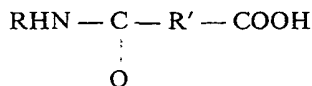
Es ist nun gefunden worden, daß alle drei Probleme, d. h. Sedimentbildung, Siebverstopfung und Rosten, durch die Benutzung eines einzigen Brennstofföl-zusatzmittels gelöst werden können. Ferner wurde festgestellt, daß ein Destillatbrennstofföl, das geringe Mengen von gewissen Amidsäuren und ihren Amin-

309 599/282

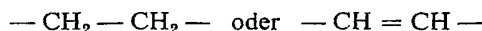
salzen enthält, gleichzeitig gegen alle drei vorgenannten Schwierigkeiten wirksam inhibiert wird.

Es wurde weiter gefunden, daß dieses Zusatzmittel bei Schmierölen einen wirksamen Schutz gegen Rosten von Eisenmetalloberflächen in Gegenwart von Seewasser gewährleistet.

Erfindungsgemäß werden als Zusatzmittel, das geeignet ist, Sedimentbildung zu inhibieren, Siebverstopfung auszuschließen und Rosten von Eisenmetalloberflächen, mit denen es in Berührung kommt, zu verhindern, Amidsäuren der Formel



in der R' entweder



ist und R einen einwertigen Alkylrest mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, z. B. einen tertiären Alkylrest mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen, in welchem ein tertiäres Kohlenstoffatom unmittelbar an das Stickstoffatom gebunden ist, bedeutet, oder deren Salze mit aliphatischen primären Aminen RNH_2 , in denen R die oben angegebene Bedeutung hat, zu Brennstoff- und Schmierölen verwendet, wobei im Falle der Verwendung als Schmierölzusatz der Rest R nur die oben beispielsweise angegebene Bedeutung hat.

Es ist bekannt, ein Reaktionsprodukt von wenigstens 1,25 Mol eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids mit einem primären Amin als Zusatz zu Schmierölen zu verwenden. Es handelt sich hierbei um ein Succinimid, das mehr als eine Carboxylgruppe enthält, und nicht um eine Amidsäure, wie sie erfindungsgemäß zur Anwendung gelangt.

Es ist ferner bekannt, ein Reaktionsprodukt von substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und einem tertiären Amin Mineralölen zuzusetzen. Es handelt sich hierbei um ein Produkt, das kein Salz, Amid oder Imid darstellt. Es ist weiter der Zusatz einer großen Anzahl von verschiedenartigen Amiden oder Imiden von kohlenwasserstoffsubstituierten Anhydriden zu Mineralölen beschrieben. Diese Amide oder Imide haben jedoch eine andere Struktur als die erfindungsgemäß zu verwendenden Zusatzmittel. Es ist schließlich bekannt, Reaktionsprodukte von bestimmten Aminoalkoholen und organischen Monocarbonsäuren als Zusatzmittel bei Mineralschmierölen zu verwenden. Alle die bekannten Zusatzmittel weisen nicht die besonderen Eigenschaften auf, durch welche sich die erfindungsgemäß anzuwendenden Amidsäuren auszeichnen.

Es ist weiter bekannt, öllösliche acyclische sekundäre Aminoalkylenamide einer bestimmten Struktur zu Leichtbenzin zuzusetzen, um die Ansammlungen von Ablagerungen auf Vergaserteilen zu verhindern. Diese acyclischen sekundären Aminoalkylenamine besitzen eine Struktur, die völlig von derjenigen der erfindungsgemäß zu verwendenden Amidsäuren verschieden ist.

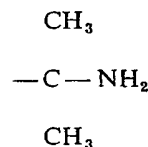
Der Zusatz bestimmter Monoamide der Bernsteinsäure zu Motorbenzin, um die Eisbildung auf Vergaserteilen und dadurch ein Aussetzen oder Stehenbleiben des Motors während der Anwärmpériode zu verhindern, ist Gegenstand des deutschen Patents 1 086 942. Die

Bernsteinsäuremonoamide werden einem anderen Material, nämlich Motorbenzin, zu einem anderen Zweck als die erfindungsgemäß in Betracht kommenden Amidsäuren zugegeben.

Die hier in Frage kommenden Amidsäuren können nach irgendeinem an sich bekannten Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen hergestellt werden. Für die Herstellung der Amidsäuren wird im Rahmen vorliegender Erfindung kein Schutz beansprucht. Sie werden vorzugsweise dadurch erzeugt, daß man Bernsteinsäureanhydrid bzw. Maleinsäureanhydrid mit einem aliphatischen primären Amin mit etwa 4 bis 30 Kohlenstoffatomen je Molekül erwärmt, um das Monoamid der Säure zu bilden. Dies kann durch Erhitzung der Mischung von Anhydrid und Amin bei einer Temperatur von 65 bis 150°C während einer Zeitdauer, die zwischen 1 und 3 Stunden liegt, erfolgen. Die Addition tritt leicht ohne Bildung von Wasser ein. Die Amidsäuren können auch durch geregelte Umsetzung zwischen Bernsteinsäure oder Maleinsäure und dem Amin unter Abspaltung von 1 Mol Wasser je Mol erzeugter Amidsäure hergestellt werden, was jedoch weniger erwünscht ist. Es muß Sorge dafür getragen werden, daß die Abspaltung von 2 Mol Wasser vermieden wird, weil dies zur Bildung des cyclischen Imids führen würde. Unabhängig von dem zur Bildung der Amidsäure benutzten Verfahren kann das Salz von ihr leicht durch Erwärmen von äquimolaren Mengen der Amidsäure mit einem aliphatischen primären Amin mit etwa 4 bis 30 Kohlenstoffatomen je Molekül hergestellt werden. Das salzbildende Amin kann aus dem gleichen Amin bestehen, welches für die Herstellung der Amidsäure benutzt wird, oder es kann aus einem andersartigen Amin bestehen. Falls das salzbildende Amin das gleiche Amin ist, welches bei der Bildung der Amidsäure benutzt wird, kann das Salz dadurch hergestellt werden, daß man 2 Mol Amin mit 1 Mol Säureanhydrid bei Temperaturen erhitzt, bei welchen kein Wasser entwickelt wird.

Die bei der Bildung der Amidsäuren und deren Salzen brauchbaren Amine sind die primären aliphatischen Amine mit etwa 4 bis 30 Kohlenstoffatomen je Molekül. Dies sind die Monoamine mit einer einzigen Kohlenwasserstoffgruppe mit offener Kette, die an ein Stickstoffatom gebunden ist. Das aliphatische Radikal kann gesättigt oder ungesättigt und verzweigt-kettig oder normalkettig sein. In ähnlicher Weise können Mischungen dieser Amine ebenso wie reine Amine zur Anwendung gelangen.

Eine sehr brauchbare und leicht zur Verfügung stehende Klasse von primären Aminen sind die primären tert.-Alkylmonoamine, bei denen eine primäre Amino-($-\text{NH}_2$)-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, und Mischungen davon. Diese Amine enthalten alle die Endgruppe



Beispiele der Aminreagenzien sind: primäres tert.-Butylamin, primäres tert.-Hexylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Octenylamin, primäres tert.-Octylamin, 2-Äthylhexylamin, primäres tert.-Decylamin,

n-Decylamin, primäres tert.-Dodecylamin, primäres tert.-Tetradecylamin, primäres tert.-Tetradecylamin, primäres tert.-Octadecylamin, Hexadecylamin, Octadecenylamin, Octadecadienylamin, primäres tert.-Eicosylamin, n-Eicosylamin, primäres tert.-Tetracosylamin, Pentacosylamin und primäres tert.-Triacontylamin.

Die Aminreagenzien können auf verschiedene Weise nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Besondere Verfahren zur Herstellung der primären tert.-Alkylamine sind in Journal of Organic Chemistry, Bd. 20, S. 295ff. (1955), beschrieben. Mischungen solcher Amine können aus einer Polyolefinfraktion (z. B. Polypropylen- und Polybutylenschnitten) dadurch hergestellt werden, daß man zuerst mit Schwefelsäure und Wasser zu dem entsprechenden Alkohol hydratisiert, den Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff in Alkylchlorid umwandelt und schließlich das Chlorid mit Ammoniak unter Druck kondensiert, um ein Gemisch von primären tert.-Alkylaminen zu erzeugen.

Als Brennstofföle werden Kohlenwasserstofffraktionen, die einen Anfangssiedepunkt von wenigstens etwa 38°C und einen Endsiedepunkt von nicht mehr als etwa 400°C haben und die im wesentlichen kontinuierlich über ihren Destillationsbereich siedend, verwendet. Solche Brennstofföle sind gewöhnlich als Destillatbrennstofföle bekannt. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Bezeichnung nicht auf Straight-run-Destillatfraktionen beschränkt ist. Die Destillatbrennstofföle können aus Straight-run-Destillatbrennstoffölen, katalytisch oder thermisch gekrackten (einschließlich hydrogekrackten) Destillatbrennstoffölen oder Gemischen von Straight-run-Destillatbrennstoffölen, Roh- oder Schwerbenzinen od. dgl. mit gekrackten Destillatprodukten bestehen. Solche Brennstofföle können überdies gemäß bekannten technischen Verfahren, wie Säure- oder Laugebehandlung, Hydrierung, Lösungsmittelraffinierung, Tonbehandlung usw., behandelt werden.

Die Destillatbrennstofföle sind durch ihre verhältnismäßig niedrigen Viskositäten und Fließpunkte gekennzeichnet. Die Haupteigenschaft, welche die in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe kennzeichnet, ist jedoch der Siedebereich. Wie vorstehend angegeben, liegt dieser Bereich zwischen etwa 38 und 400°C. Der Siedebereich jedes einzelnen Brennstofföles deckt jedoch offensichtlich einen engeren Siedebereich, der nichtsdestoweniger innerhalb der oben angegebenen Grenzen fällt. Jedes Brennstofföl siedet im wesentlichen kontinuierlich über seinen Siedebereich.

Von den Brennstoffölen kommen insbesondere die Brennstofföle Nr. 1, 2 und 3, die für Heizzwecke und als Dieselöle Anwendung finden, und die Brennstoffe für Strahltriebwerke in Betracht. Die Heizöle für Haushaltzwecke entsprechen im allgemeinen den Vorschriften gemäß ASTM D-396-48T. Vorschrift für Dieselbrennstoffe sind in ASTM D-975-48T gegeben. Typische Strahltriebwerkbrennstoffe sind in der Vorschrift MIL-F-5624B niedergelegt.

Die Menge des aus Amidsäure oder Aminsatz von Amidsäure bestehenden Zusatzmittels, die dem Destillatbrennstofföl gemäß der Erfindung zugegeben wird, hängt natürlich von dem beabsichtigten Zweck und der besonderen gewählten Amidsäure bzw. dem gewählten Salz ab, da sie nicht alle in ihrer Aktivität gleichwertig sind. Manche müssen in größeren Konzen-

trationen als andere benutzt werden, um wirksam zu sein. In den meisten Fällen, in denen es gewünscht wird, alle drei günstigen Eigenschaften zu erhalten, nämlich die Inhibierung der Sedimentbildung, die Herabsetzung der Siebverstopfung und die Verhinderung des Rostens von Eisenmetallflächen, werden Zusatzstoffkonzentrationen zwischen etwa 2,85 und 57 g je Hektoliter Öl verwendet. Es kann jedoch nicht immer erwünscht sein, alle drei vorgenannten Ergebnisse zu verwirklichen. In solchen Fällen, wo man nur ein oder zwei Ergebnisse zu erhalten wünscht, können niedrigere Konzentrationen benutzt werden. Wenn es z. B. erwünscht ist, nur das Rosten unter dynamischen Bedingungen, wie z. B. in einer Rohrleitung, zu verhindern, sind, wie gefunden wurde, so niedrige Konzentrationen wie 5 Teile je Million, d. h. etwa 0,3 g Zusatzstoff je Hektoliter Öl wirksam. Daher liegt die Menge an Amidsäure oder an Aminsatz der Amidsäure, die dem Destillatbrennstofföl zugesetzt wird, um ein günstiges Ergebnis zu erzielen, im allgemeinen zwischen etwa 0,3 und 57 g je Hektoliter Öl. Vorzugsweise beträgt diese Menge etwa 3 bis 57 g je Hektoliter Öl.

Gewünschtenfalls können die Brennstoffölzusammensetzungen andere Zusatzstoffe zu dem Zweck der Erzielung von anderen Ergebnissen enthalten. So können beispielsweise Schaumhhibitoren oder die Zünd- und Brenneigenschaften verbessernde Mittel vorhanden sein. Beispiele von solchen Zusatzstoffen sind Silikone, Dinitropropan, Amylnitrat oder Metallsulfonate.

Die folgenden besonderen Beispiele dienen der Erläuterung der erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel bei Brennstoffölzusammensetzungen und veranschaulichen deren spezifische Art.

Amidsäuren und Salze

Die bei den besonderen Beispielen benutzten Aminreagenzien sind Mischungen von reinen Aminen.

»Amin A« ist ein Gemisch von primären Aminen, bei denen ein Kohlenstoffatom einer tert.-Butylgruppe an die Amino-(—NH₂)-Gruppe gebunden ist, und die 12 bis 15 Kohlenstoffatome je Aminmolekül und im Mittel 12 Kohlenstoffatome je Molekül enthalten. Diese Mischung enthält etwa 85 Gewichtsprozent primäres tert.-Dodecylamin, etwa 10 Gewichtsprozent primäres tert.-Pentadecylamin und verhältnismäßig geringe Mengen, d. h. weniger als etwa 5 Gewichtsprozent, an Aminen mit weniger als 12 oder mehr als 15 Kohlenstoffatomen.

»Amin B« ist ein Gemisch von primären tert.-Alkylaminen mit 18 bis 24 Kohlenstoffatomen je Molekül und im Mittel 20 Kohlenstoffatomen je Molekül. Es hat ein tertiäres Kohlenstoffatom, das an die —NH₂-Gruppe gebunden ist, und enthält etwa 40 Gewichtsprozent primäres tert.-Octadecylamin, etwa 30 Gewichtsprozent primäres tert.-Eicosylamin, etwa 15 Gewichtsprozent primäres tert.-Docosylamin, etwa 10 Gewichtsprozent primäres tert.-Tetracosylamin und eine geringe Menge, weniger als 5 Gewichtsprozent, an anderen Aminen, wie primäres tert.-Triacontylamin.

»Amin C«, »Amin D« und »Amin E« sind Gemische von normalen aliphatischen primären Aminen mit den in der Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen in Gewichtsprozent.

Tabelle I

Normales Amin	Amin C	Amin D	Amin E
Hexyl	3	—	—
Octyl	90	—	—
Decyl	7	—	—
Dodecyl	—	—	—
Tetradecyl	—	—	2
Hexadecyl	—	10	24
Octadecyl	—	10	28
Octadecenyl	—	35	46
Octadecadienyl	—	45	—

Beispiel 1

Eine Mischung von 100 g (0,5 Mol) »Amin A«, 50 g (0,5 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 50 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde unter Rühren 3 Stunden bei 80 bis 85°C erhitzt, um die Succinamidsäure zu bilden. Das Reaktionsprodukt war klar und flüssig bei Raumtemperatur.

Beispiel 2

Eine Mischung von 150 g (0,5 Mol) »Amin D«, 50 g (0,5 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 100 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde bei 80°C unter Rühren 3 Stunden erhitzt, um eine Succinamidsäure zu bilden.

Beispiel 3

Eine Mischung von 79 g (0,615 Mol) »Amin C«, 61,5 g (0,615 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 140 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde bei 90°C unter Rühren 3 Stunden zur Bildung einer Succinamidsäure erhitzt.

Beispiel 4

Eine Mischung von 100 g (0,5 Mol) »Amin A«, 49 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid und 75 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde bei 65 bis 75°C unter Rühren 2 Stunden erhitzt, um eine Maleinamidsäure (Maleinsäuremonoamid) zu bilden.

Beispiel 5

Eine Mischung von 95 g ($\frac{1}{3}$ Mol) »Amin E«, 33 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Maleinsäureanhydrid und 128 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde bei 75 bis 85°C unter Rühren 3 Stunden erhitzt, um eine Maleinamidsäure zu bilden.

Beispiel 6

Eine Mischung von 50 g (0,25 Mol) »Amin A«, 25 g (0,25 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 67 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde 1½ Stunden bei 85°C gerührt, um eine Succinamidsäure zu bilden. Zu der Succinamidsäure wurden bei Raumtemperatur 50 g (0,25 Mol) »Amin A« zugegeben, um das Aminsatz (Monosatz) zu bilden. Das Produkt wurde dann bei 85 bis 90°C weitere 1½ Stunden gerührt.

Beispiel 7

Eine Mischung von 67 g (0,33 Mol) »Amin A«, 33 g (0,33 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 100 g Petroleum (Siedebereich 173 bis 271°C) als Verdünnungsmittel wurde unter Rühren 2 Stunden bei 90°C erhitzt, um eine Succinamidsäure zu bilden. Bei Raumtemperatur

peratur wurden 100 g (0,33 Mol) »Amin D« zugegeben, um das Aminsatz zu bilden. Das Material wurde dann bei 90°C weitere 2 Stunden gerührt.

Beispiel 8

Eine Mischung von 100 g (0,5 Mol) »Amin A«, 50 g (0,5 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 100 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde 2 Stunden bei 75°C gerührt, um eine Succinamidsäure zu bilden. Bei Raumtemperatur wurden 64,5 g (0,5 Mol) »Amin C« zugegeben, um das Aminsatz zu bilden. Das Produkt wurde 2 Stunden bei 65°C gerührt.

Beispiel 9

Eine Mischung von 50 g (0,25 Mol) »Amin A«, 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid und 62 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde 1 Stunde bei 75°C gerührt, um eine Maleinamidsäure zu bilden. Zu der Maleinamidsäure wurden bei Raumtemperatur 50 g (0,25 Mol) »Amin A« zur Bildung des Aminsatzes zugegeben. Das Material wurde dann 2 Stunden bei 75°C gerührt.

Beispiel 10

Eine Mischung von 49 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid und 118 g (0,5 Mol) einer technischen Qualität des »Amins A« wurde 2 Stunden bei 81°C zur Bildung der Maleinamidsäure gerührt. Das Produkt, das bei Raumtemperatur zähflüssig war, wurde mit 167 g paraffinischem Öl (100 SSU bei 38°C) verdünnt.

Beispiel 11

Eine Mischung von 303 g (1,0 Mol) »Amin B«, 98 g (1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid und 200 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde 2 Stunden bei 90°C gerührt, um die Maleinamidsäure zu bilden.

Beispiel 12

Eine Mischung von 175 g (0,57 Mol) »Amin B«, 57 g (0,57 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 100 g Xylol (als Verdünnungsmittel) wurde 2 Stunden bei 90°C gerührt, um die Succinamidsäure zu bilden.

Beispiel 13

Eine Mischung von 100 g (0,5 Mol) »Amin A« und 50 g (0,5 Mol) Bernsteinsäureanhydrid wurde 2 Stunden bei 90°C gerührt, um die Succinamidsäure zu bilden. Zu dieser Säure wurden 151 g (0,5 Mol) »Amin B« zur Bildung des Aminsatzes zugegeben. Das Material wurde 1½ Stunden bei 95°C gerührt.

Sedimentbildung

Die Prüfung, die zur Bestimmung der Sedimentbildungseigenschaften der Brennstofföle benutzt wird, ist der Lagertest bei 43°C. Bei dieser Prüfung wird eine 500-ccm-Probe des zu prüfenden Brennstofföles in einem Konvektionsofen bei 43°C während einer Zeit von 12 Wochen gehalten. Dann wird die Probe aus dem Ofen herausgenommen und abgekühlt. Die gekühlte Probe wird durch einen tarierten Asbestfilter (Gooch-Kreuzfilter) filtriert, um unlösliches Material zu entfernen. Das Gewicht dieses Materials in Milligramm wird als die Sedimentmenge angegeben. Eine Probe des nichtinhibierten Grundöls (Kontrolle) wird zusammen mit der zu prüfenden Brennstoffölmischung untersucht. Die Wirksamkeit eines Brenn-

stofföles, das einen Inhibitor enthält, dadurch bestimmt, daß man das Gewicht des Sediments, das in dem inhibierten Öl gebildet ist, mit demjenigen, das in dem nicht inhibierten Öl gebildet ist, vergleicht.

Beispiel 14

Zusatzmittel, wie sie in den Beispielen 1 bis 13 beschrieben sind, wurden in ein Prüfbrennstofföl eingemischt, und die Mischungen wurden dem Lager-

test bei 43°C unterworfen. Prüfungsergebnisse, die einen Vergleich der inhibierten Öle und der nicht inhibierten Öle darstellen, sind in der Tabelle II angegeben. Das Prüfbrennstofföl bestand aus einem Gemisch von 60% Destillatöl, das aus einem kontinuierlichen katalytischen Krackvorgang erhalten war, und 40% Straight-run-Destillatöl. Es hatte einen Siedebereich von etwa 160 bis 338°C und war ein typisches Brennstofföl Nr. 2.

Tabelle II
Lagertest bei 43°C — 12 Wochen

Beispiel	Inhibitor			Konzentration des Inhibitors g/hl	Sediment mg/l
	Säureanhydrid	Säureamin ¹	Salzamin ²		
1	Kontrolle	A	—	0	24
	Bernstein-			28,5	11
2	Kontrolle	D	—	0	56
	Bernstein-			14,3	44
4	Kontrolle	A	—	0	24
	Malein-			28,5	10
5	Kontrolle	E	—	0	60
	Malein-			28,5	18
6	Kontrolle	A	A	0	24
	Bernstein-			14,3	3
7	Bernstein-	A	D	28,5	10
9	Kontrolle	A	A	0	150
	Malein-			28,5	54
10	Kontrolle	A	—	0	18
	Malein-			28,5	8
11	Kontrolle	B	—	0	49
	Malein-			28,5	17
12	Kontrolle ³	B	—	0	6
	Bernstein-			7,15	2
13	Kontrolle	A	B	0	—
	Bernstein-			—	—

¹) Amin, kombiniert mit Säureanhydrid zur Bildung der Amidsäure.

²) Verwendetes Amin zur Bildung des Salzes der Amidsäure.

³) Hydorraffiniertes Brennstofföl.

Siebverstopfung

Die Antisiebverstopfungseigenschaften eines Brennstofföles werden wie folgt bestimmt:

Der Test wird unter Verwendung einer zum Speisen eines Brenners mit Hausbrennstofföl dienenden Sundstrand-V3- oder -S1-Pumpe mit einem selbsttragenden Monelmetallsieb mit einer Maschenweite von 0,149 mm durchgeführt. Etwa 0,05 Gewichtsprozent von in natürlicher Weise gebildetem Brennstoffölsediment aus Brennstofföl, Wasser, Schmutz, Rost und organischem Schlamm werden mit 10 l des Brennstofföles gemischt. Diese Mischung wird von der Pumpe 6 Stunden durch das Sieb in Umlauf gesetzt. Dann wird der Schlammniederschlag auf dem Sieb mit Normalpentan ausgewaschen und durch ein tariertes Gooch-Kreuzfilter filtriert. Nach dem Trocknen wird das Material in dem Filter mit einem 50:50-(Vol.)-

Aceton-Methanol-Gemisch gewaschen. Das gesamte organische Sediment wird durch Verdampfen des Pentans und der Aceton-Methanol-Filtrate erhalten. Das Trocknen und Wiegen des Gooch-Kreuzfilters ergibt die Menge an anorganischem Sediment. Die Summe der gewonnenen organischen und anorganischen Niederschläge auf dem Sieb kann in Milligramm angegeben oder in die prozentuale Siebverstopfung umgerechnet werden.

Beispiel 15

Unter Benutzung des Prüfbrennstofföles, das im Beispiel 14 beschrieben ist, wurden Mischungen der Zusatzstoffe gemäß den Beispielen 1 bis 13 in diesem Öl hergestellt. Jede Mischung wurde dem vorstehend beschriebenen Siebverstopfungstest unterworfen. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III

Zusatzstoff	Konzentration g/hl	Siebverstopfung %
Keiner	0	100
Beispiel 1	28,5	8
Beispiel 2	28,5	5
Beispiel 4	28,5	83
Beispiel 5	28,5	6
Beispiel 6	14,3	21
Beispiel 7	28,5	0
Beispiel 8	28,5	2
Beispiel 9	28,5	43
Beispiel 10	28,5	44
Beispiel 11	7,15	3
Beispiel 12	7,15	12
Beispiel 13	7,15	5

Rosten

Es wurden zwei Methoden für die Prüfung der Antirosteigenschaften der Brennstofföle benutzt.

Der eine der benutzten Teste war der ASTM-Rosttest D-665, der 48 Stunden bei 27°C unter Benutzung von destilliertem Wasser ausgeführt wurde. Dies ist ein dynamischer Test, der die Fähigkeit zur Verhinderung des Rostens von Eisenmetalloberflächen in Rohrleitungen oder Rohren zeigt.

Der andere Test ist ein statischer Rosttest, der ähnliche Bedingungen schafft, wie sie in Lagertanks in Betracht kommen, wie z. B. in einem Hausheizöl-Lagertank. Bei diesem Test wird ein Streifen von einer mit dem Sandgebläse behandelten Stahlplatte von 0,4 bis 0,5 mm Dicke in eine klare Quarzflasche gebracht. Die Länge des Streifens ist ausreichend, um von dem Boden der Flasche in den Hals der Flasche zu reichen, ohne mit der Kappe in störenden Eingriff zu kommen. 100 ccm synthetisches Seewasser, das auf einen pH-Wert von 5 eingestellt ist (ASTM-Test D-665), und 750 ccm Prüflöl werden in die Flasche eingebracht. Die Flasche wird mit einer Kappe dicht verschlossen, kräftig 1 Minute geschüttelt und dann 21 Tage bei 27°C ruhig stehengelassen. Am Ende dieser Zeit wird die Menge an Rost, die auf der Oberfläche der in das Wasser eingetauchten Platte auftritt, als Maß der Wirksamkeit des Brennstofföles zur Inhibierung des Rostens in Lagergefäßen benutzt. Vorzugsweise sollen im allgemeinen nicht mehr als 5% der Oberfläche verrostet sein. Dieser Test ist viel schärfer als der ASTM-Rosttest. Viele Zusatzstoffzusammensetzungen, die den ASTM-Test erfüllen, versagen bei dem statischen Test. Andererseits erfüllen Materialien, die den statischen Test erfolgreich bestehen, immer den ASTM-Test.

Beispiel 16

Mischungen von Zusatzmitteln, wie sie in den Beispielen 1 bis 13 beschrieben sind, in dem Brennstofföl gemäß Beispiel 14 wurden dem ASTM-Rosttest D-665 unterworfen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV
ASTM-Rosttest

Zusatzstoff	Konzentration Teile je Million	Ergebnis
Keiner	0	nicht erfüllt
Beispiel 1	5	erfüllt
Beispiel 2	10	erfüllt
Beispiel 3	25	erfüllt
Beispiel 4	100	erfüllt
Beispiel 5	25	erfüllt
Beispiel 6	10	erfüllt
Beispiel 7	5	erfüllt
Beispiel 8	10	erfüllt
Beispiel 9	100	erfüllt
Beispiel 11		
Beispiel 12		
Beispiel 13	10	erfüllt

Beispiel 17

Die in den Beispielen 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 und 13 beschriebenen Zusatzmittel wurden jeweils mit Teilmengen des Brennstofföles gemäß Beispiel 14 gemischt. Die Mischungen wurden dem statischen Rosttest unterworfen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tabelle V angegeben.

Tabelle V
Statischer Rosttest

Zusatzstoff	Konzentration g/hl	Rost %
Keiner	0	100
Beispiel 1	7,15	0
Beispiel 2	7,15	0
Beispiel 3	14,3	0
Beispiel 5	2,85	50
Beispiel 6	14,3	5
Beispiel 7	7,15	3
Beispiel 8	14,3	0
Beispiel 13	21,5	30

Es ist aus den in den Tabellen II bis V angegebenen Werten ersichtlich, daß die Maleinamidsäuren und die Succinamidsäuren gemäß der Erfindung und deren Aminsalze (Ammoniumsalze) sehr wirksame Mittel zur Herabsetzung der Sedimentbildung und der Siebverstopfung und zur Inhibierung des Rostens von Eisenmetalloberflächen unter statischen und dynamischen Bedingungen sind. Wie zu erwarten, schwanken die Ergebnisse entsprechend den benutzten besonderen Materialien. Um irgendeine gegebene Ver-

besserung zu erzielen, können viele der zmittel in verhältnismäßig kleinen Mengen benutzt werden, z. B. zur Verhinderung von dynamischem Rost. Wenn man andererseits alle die vorgenannten günstigen Ergebnisse zu erhalten wünscht, kann dies bei der praktischen Zusatzstoffkonzentration von 14,3 bis 28,5 g je Hektoliter Brennstofföl verwirklicht werden.

Für die Schmiermittel können die gleichen Amidsäuren und ihre Aminsalze verwendet werden wie bei den Brennstoffölen, um diesen, insbesondere hochraffinierten Mineralschmierölen, wie Dampfturbinenölen, Antirostseigenschaften zu verleihen. Die Menge an Amidsäure oder Aminsatz, die zu dem Schmieröl zugegeben wird, schwankt zwischen etwa 0,001 und 10%, bezogen auf das Gewicht des Öles. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Mengen, die zwischen etwa 0,05 und 1,0 Gewichtsprozent liegen, benutzt. Andere Stoffe können dem Schmieröl zugesetzt werden, um ihm andere Eigenschaften zu erteilen. Beispielsweise können Antioxydantien, Fließpunktniedriger, Viskositätsindexverbesserer und Hochdruckmittel benutzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Antirostschmiermittel gemäß der Erfindung, wie sie mit Mineralölen erhalten werden, und der Veranschaulichung ihrer Wirksamkeit.

Beispiel 18

Eine Mischung von 33,4 g (0,33 Mol) Bernsteinsäureanhydrid, 66,7 g (0,33 Mol) »Amin A« und 200 g paraffinisches Öl (100 SSU bei 38°C) als Verdünnungsmittel wurde bei 90°C unter Rühren 3 Stunden erhitzt, um eine Öllösung der Amidsäure zu bilden. Zu dieser Mischung wurden 100 g (0,33 Mol) »Amin B« zugesetzt. Diese Mischung wurde 1 Stunde bei 90°C gerührt, um das »Amin-B«-Salz der »Amin-A«-Succinamidsäure zu bilden.

Beispiel 19

Eine Mischung von 152 g (0,5 Mol) »Amin B« und 50 g (0,5 Mol) Bernsteinsäureanhydrid wurde 2 Stunden bei 110°C gerührt, um die »Amin-B«-Succinamidsäure zu bilden.

Beispiel 20

Eine Mischung von 152 g (0,5 Mol) »Amin B« und 49 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid wurde 2 Stunden bei 115°C gerührt, um die »Amin-B«-Maleinamidsäure zu bilden.

Beispiel 21

Es wurden vier Mineralölmischungen bereitet. Jede Mischung enthielt eine geringe Menge eines der in den Beispielen 1, 18, 19 und 20 beschriebenen Zusatzstoffe. Es wurden zwei Grundöle benutzt. Das Öl X bestand aus einem lösungsmittelraffinierten Mineralschmieröl mit einem spezifischen Gewicht von 0,8708 bei 15°C und einer Saybolt-Universal-Viskosität von 150 Sekunden bei 38°C. Das Öl Y bestand aus einem lösungsmittelraffinierten Mid-Continent-Öl mit einem spezifischen Gewicht von 0,8816 bei 15°C und einer Saybolt-Universal-Viskosität von 415 Sekunden bei 38°C.

Beide sind typische Dampfturbinenschmieröle.

Die Mischungen wurden in ASTM-Rosttest D-665-44T unter Benutzung von synthetischem Seewasser unterworfen. Die Zusammensetzung jeder Mischung und die Testergebnisse sind in der Tabelle VI wiedergegeben.

Die benutzte Prüfmethode zur Unterscheidung der Rosteigenschaften von Schmierölmischungen war der ASTM-Test D-665-44T zur Bestimmung von »rostverhinderten Eigenschaften von Dampfturbinenölen in Gegenwart von Wasser«, bei welchem synthetisches Seewasser benutzt wird. Das synthetische Seewasser enthielt 25 g Natriumchlorid, 11 g Magnesiumchlorid-hexahydrat, 4 g Natriumsulfat und 1,2 g Calciumchlorid je Liter. Bei diesem Test wird ein zylindrisches poliertes Stahlstück aufgehängt und 30 Minuten in 300 ccm des zu prüfenden Öles bei 60°C eingetaucht. 30 ccm synthetisches Seewasser werden zugesetzt, und die Mischung wird mit 1000 U/min gerührt. Nach 48 Stunden wird das Stahlstück herausgenommen und auf Erscheinen von Rost auf dem Teil des Stahlstückes untersucht, das in dem Öl hing. Um diesen Test zu erfüllen, muß das Prüfstück vollständig rostfrei sein.

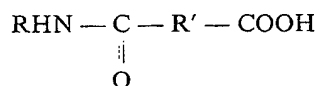
Tabelle VI

Zusatzstoff	Konzentration Gewichtsprozent	Grundöl	ASTM-Rosttest
Keiner		X	nicht erfüllt
Beispiel 1	0,05	X	erfüllt
Beispiel 18	0,01	X	erfüllt
Keiner		Y	nicht erfüllt
Beispiel 1	0,05	Y	erfüllt
Beispiel 19	0,05	Y	erfüllt
Beispiel 20	0,05	Y	erfüllt

Es ist ersichtlich, daß die Amidsäuren und ihre Aminsalze wirksam sind, um Schmierölen in Gegenwart von Seewasser Antirostseigenschaften zu erteilen. Auf diese Weise sind die Mineralölmischungen sehr wirksam für schwere Bedingungen, z. B. bei der Schmierung von Schiffsturbinen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verwendung von Amidsäuren der Formel



in der R' entweder —CH₂—CH₂— oder —CH=CH— ist und R einen einwertigen Alkylrest mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, z. B. einen tertiären Alkylrest mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen, in welchem ein tertiäres Kohlenstoffatom unmittelbar an das Stickstoffatom gebunden ist, bedeutet, oder deren Salzen mit aliphatischen primären Aminen RNH₂, in denen R die oben angegebene Bedeutung hat, als Zusätze zu Brennstoff-

und Schmierölen, wobei im Falle der Verwendung als Schmierölsatz der Rest R nur die oben beispielsweise angegebene Bedeutung hat.

2. Verwendung von Amidsäuren nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,3 bis 57 g je Hektoliter Brennstoff, vorzugsweise von wenigstens 2,85 g je Hektoliter Brennstoff, bzw. bei Schmierölen von

etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gewichtsprozent.

In Betracht gezogene Druckschriften:

5 USA.-Patentschriften Nr. 2 582 412, 2 604 451, 2 540 800, 2 654 708, 2 654 709, 2 625 511, 2 629 649, 2 490 744.